

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



RECEIVED	
11 JAN 2005	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 58 082.4

Anmeldetag: 10. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
50389 Wesseling/DE

Bezeichnung: Organoübergangsmetallverbindung,
Biscyclopentadienylligandsystem,
Katalysatorsystem und Verfahren zur
Herstellung von Polyolefinen

IPC: C 07 F, C 08 F, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

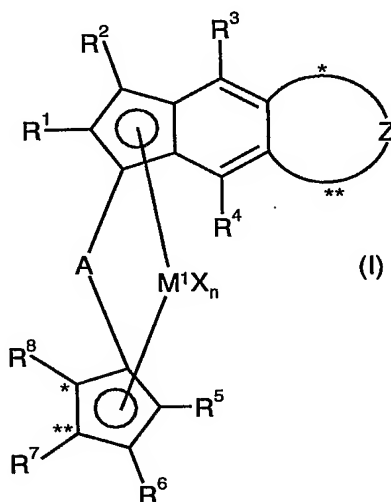
Organoübergangsmetallverbindung, Biscyclopentadienylligandsystem, Katalysatorsystem und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I)

10



15

20 worin

 M^1

ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

25

X

gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können,

n

eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist,

30

Z

eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, die zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Indenylsystems ein gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 4 bis 12 Atomen aufweist, wobei Z innerhalb des mit dem Indenylsystem anellierten Ringsystems auch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te,

35

 R^1

Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

40

 R^2

Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^3 Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^4 Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^5 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^6 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^7, R^8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten oder R^7 und R^8 zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te enthalten kann,

A eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist,

und

falls R^3 gleich Wasserstoff ist, dann ist R^5 ein in α -Position verzweigter organischer Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und R^6 ist gleich Wasserstoff.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Biscyclopentadienylligandsysteme mit einem solchen Substitutionsmuster, Indene mit einem speziellen Substitutionsmuster, Katalysatorsysteme enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme, die Verwendung der erfindungsgemäßen Biscyclopentadienylligandsysteme zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen und ein Verfahren zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen unter Verwendung der Biscyclopentadienylligandsysteme.

Die Forschung und Entwicklung zum Einsatz von Organoübergangsmetallverbindungen, insbesondere von Metallocenen als Katalysatorkomponenten für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen mit dem Ziel der Herstellung von maßgeschneiderten Polyolefinen wurde in den vergangenen 15 Jahren intensiv an Hochschulen und in der Industrie betrieben.

Inzwischen stellen neben den mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefinen auf der Basis von Ethylen insbesondere die mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefine auf der Basis von Propylen ein dynamisch wachsendes Marktsegment dar.

- 5 Bei der Herstellung von Propylen-Ethylen-Copolymeren, die beispielsweise als „Rubber-Phase“ bei der Herstellung von schlagzäh modifizierten Propylenpolymeren Verwendung finden, trat üblicherweise das Problem auf, dass sich die mit den bekannten Metallocenkatalysatoren erzielbaren Molmassen der Propylen-Ethylen-Copolymere im Vergleich zu den Molmassen der isotaktischen Propylenhomopolymere deutlich verringerten.

10

In EP-A-776913 wird die Herstellung hochmolekularer Propylen-Ethylen-Copolymere unter Verwendung speziell substituierter C2-symmetrischer Bisindenyl-Metallocene beschrieben.

15

In EP-A-834519 werden Katalysatorsysteme mit C1-symmetrischen Bisindenyl-Metallocenen beschrieben, die für die Homopolymerisation von Propylen geeignet sind und die Propylenhomopolymere mit hohen Schmelzpunkten erzeugen.

20

In WO 01/48034 werden Katalysatorsysteme beschrieben, die auf Grund speziell substituierter Metallocene in der Lage sind, sowohl Propylen-Ethylen-Copolymeren als „Rubber-Phase“ mit ausreichender Molmasse als auch Propylenhomopolymere mit hinreichend hohem Schmelzpunkt für eine ausreichende Steifheit der Matrix zu erzeugen. In WO 03/045551 werden Katalysatorsysteme beschrieben, die ein weiter verbessertes Eigenschaftsprofil im Hinblick auf die oben beschriebenen Anforderungen aufweisen.

25

Trotz der bisher erreichten Fortschritte besteht weiterhin Bedarf neue Metallocenkatalysatorsysteme zu finden, die im Hinblick auf die Kombination von hoher Molmasse der Rubber-Phase und Steifheit der Matrix eine Verbesserung darstellen. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die wirtschaftliche Zugänglichkeit der Katalysatorkomponenten.

30

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Organoübergangsmetallverbindungen zu finden, die als Katalysatorbestandteil gegenüber den bekannten Metallocenen in der Lage sind, die bei der Polymerisation resultierende Molmasse des Propylen-Ethylen-Copolymers weiter zu steigern und gleichzeitig die gewünschte Steifheit des Propylenhomopolymers zu erhöhen oder zumindestens beizubehalten. Weiterhin sollten die Organoübergangsmetallverbindungen

35

möglichst wirtschaftlich zugänglich sein.

Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) gefunden.

40

M^1 ist ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Mo-

lybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium oder Hafnium, und außerordentlich bevorzugt Zirkonium.

X ist gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und ist ein organischer oder anorganischer Rest, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können. Bevorzugt steht X für Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, Wasserstoff, C₁-C₂₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₂-C₂₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenyl, C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₆-C₁₀-Aryl, eine Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, -OR¹³ oder -NR¹³R¹⁴, vorzugsweise -OR¹³, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können, vorzugsweise zwei Reste -OR¹³. Zwei Reste X können ferner für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden stehen, insbesondere einen 1,3-Dienliganden. Die Reste R¹³ und R¹⁴ stehen für C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₅-, vorzugsweise C₆-C₁₀-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest.

Soweit nicht weiter eingeschränkt bedeutet Alkyl einen linearen, verzweigten oder auch cyclischen Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl oder n-Octyl.

Der Index n ist eine natürliche Zahl von 1 bis 4, die häufig gleich der Oxidationszahl von M¹ minus 2 ist. Für die Elemente der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist n bevorzugt gleich 2.

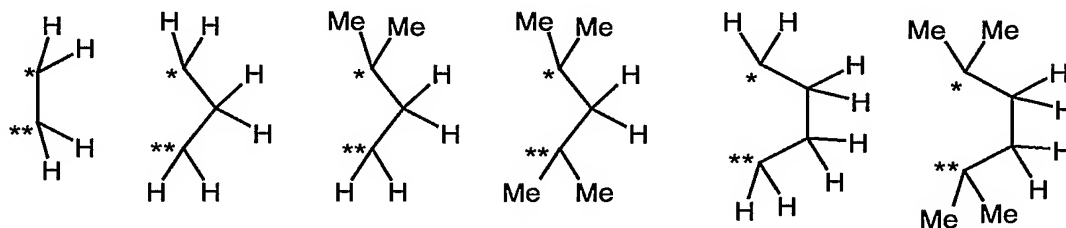
Z ist eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Indenylsystems ein gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 4 bis 12, bevorzugt von 4 bis 8, besonders bevorzugt von 4 bis 6, außerordentlich bevorzugt von 5 bis 6 Atomen aufweist, wobei Z innerhalb des mit dem Indenylsystem anellierten Ringsystems auch ein oder mehrere, bevorzugt 1 oder 2, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te, bevorzugt Si, Ge, N, O und S, insbesondere O und S.

Bevorzugt steht Z für $-(C(R^a R^b))_k-$, $-O-(C(R^a R^b))_j-O-$, $-C(R^a)=C(R^a)-C(R^a)=C(R^a)-$ oder $-C(R^a)=C(R^a)-S-$, wobei sowohl die Reste R^a als auch die Reste R^b unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und R^a und R^b bedeuten Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, oder zwei Reste R^a und/oder R^b bilden zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te, insbesondere N, O und S enthalten kann, und wobei k eine natürliche Zahl von 2 bis 6, bevorzugt 3 oder 4, insbesondere 3 ist und j eine natürliche Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2, insbesondere 2 ist. Bevorzugt ste-

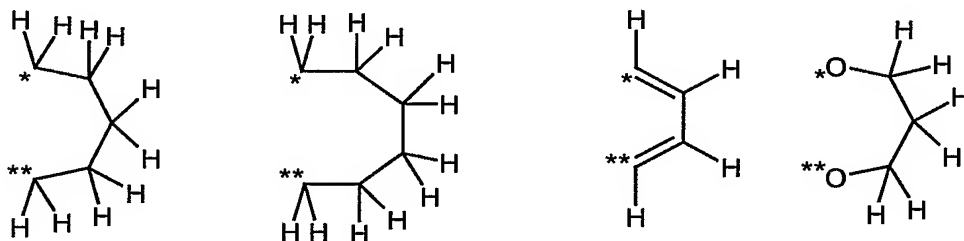
hen R^a und R^b für Wasserstoff, einen C_1 - C_{10} -, insbesondere C_1 - C_4 -Alkylrest oder einen substituierten oder unsubstituierten C_6 - C_{14} -Arylrest.

Bevorzugte Beispiele für Z sind

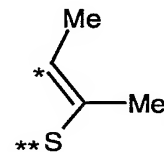
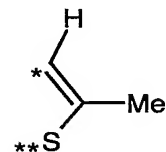
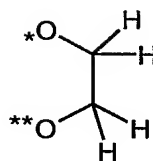
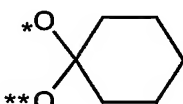
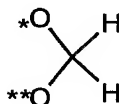
5



10



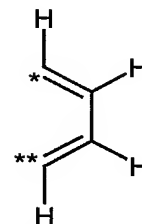
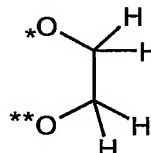
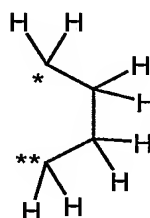
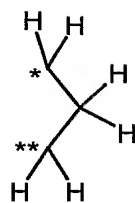
15



20

bevorzugt

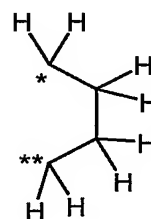
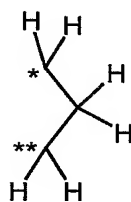
25



30

insbesondere

35



40

- R^1 bedeutet Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R^{15} substituiert sein kann, wobei R^{15} ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R^{13} definiert ist, und mehrere Reste R^{15} gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt steht R^1 für Wasserstoff oder einen in α -Position unverzweigter organischer Rest mit bis 40, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei ein in α -Position unverzweigter organischer Rest ein solcher ist, dessen verknüpfendes α -Atom mit nicht mehr als einem von Wasserstoff verschiedenen Atom verbunden ist. Bevorzugt handelt es sich bei dem verknüpfenden α -Atom des in α -Position unverzweigten organischen Restes um ein Kohlenstoffatom. Besonders bevorzugt steht der Rest R^1 für einen unverzweigten C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_{10} -n-Alkylrest, einen C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylrest oder einen Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest. Beispiele für außerordentlich bevorzugte Reste R^1 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Hexyl.
- R^2 bedeutet Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R^{15} substituiert sein kann, wobei R^{15} ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R^{13} definiert ist, und mehrere Reste R^{15} gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt ist R^2 gleich Wasserstoff.
- R^3 bedeutet Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Halogen, wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R^{15} substituiert sein kann, wobei R^{15} ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R^{13} definiert ist, und mehrere Reste R^{15} gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt ist R^3 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Arylrest oder C_2 - C_{40} heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S und P, insbesondere O, N und S.

Besonders bevorzugt ist der Rest R^3 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für besonders bevorzugte Reste R^3 sind Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 3,5-Dimethylphenyl und p-tert-Butylphenyl.

10

R^4 bedeutet Wasserstoff, Halogen, wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R^{15} substituiert sein kann, wobei R^{15} ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R^{13} definiert ist, und mehrere Reste R^{15} gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt ist R^4

20

Wasserstoff, Fluor, C_1 - C_{10} -Alkyl, insbesondere ein n-Alkyl, ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Arylrest oder C_2 - C_{40} heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S und P, insbesondere O, N und S. Besonders bevorzugt ist R^4 Wasserstoff, C_1 - C_6 -n-Alkyl oder ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Arylrest. Beispiele für besonders bevorzugte Reste R^4 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-

25

Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl oder p-Trimethylsilylphenyl. Außerordentlich bevorzugt ist R^4 gleich Wasserstoff.

30

R^5 bedeutet Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R^{15} substituiert sein kann, wobei R^{15} ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R^{13} definiert ist, und mehrere Reste R^{15} gleich oder verschieden sein können.

40

- Bevorzugt ist R^5 ein in α -Position verzweigter organischer Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei ein in α -Position verzweigter organischer Rest ein solcher ist, dessen verknüpfendes α -Atom mindestens zwei von Wasserstoff verschiedene direkt gebundene Atome und höchstens ein direkt gebundenes Wasserstoffatom trägt. Bevorzugt handelt es sich bei dem verknüpfenden α -Atom um Kohlenstoff. Besonders bevorzugt steht der Rest R^5 für C_3 - C_{20} -, vorzugsweise C_3 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{20} -, vorzugsweise C_3 - C_8 -Alkenyl, C_6 - C_{18} -, vorzugsweise C_6 - C_{10} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Arylalkenyl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, C_3 - C_{12} -, bevorzugt C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, oder der Rest R^5 steht für einen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S, P und Si, bevorzugt O, N und S, wobei der Carbocyclus oder der Heterocyclus mit weiteren Resten R^{15} substituiert sein kann, wobei R^{15} ein organischer Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R^{13} definiert ist, und mehrere Reste R^{15} gleich oder verschieden sein können.
- Beispiele für bevorzugte Reste R^5 sind Isopropyl, Cyclobutyl, 1-Methylpropyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, t-Butyl, Cyclopent-2-enyl, Cyclopent-3-enyl, Cyclohex-2-enyl, Cyclohex-3-enyl, para-Methylcyclohexyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthryl, Thienyl, Furyl, Methylthienyl, Methylfuryl, Trifluormethyl und Trimethylsilyl, wobei besonders Isopropyl, 1-Methylpropyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl und Cyclohexyl, insbesondere Isopropyl und Cyclohexyl, bevorzugt sind.

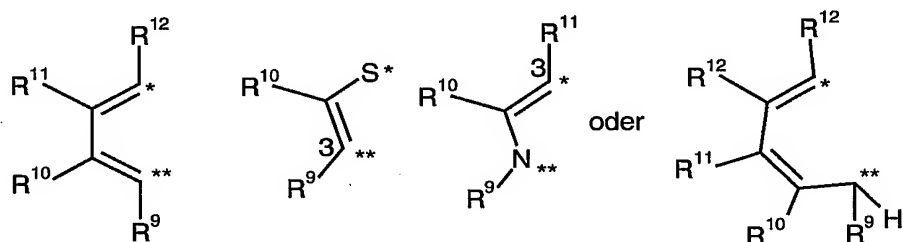
- R^6 bedeutet Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R^{15} substituiert sein kann, wobei R^{15} ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R^{13} definiert ist, und mehrere Reste R^{15} gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt ist R^6 gleich Wasserstoff.

- Die Reste R^7 und R^8 sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise cyclische, verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_8 -Alkylreste, C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylreste, C_6 - C_{22} -, vorzugsweise C_6 - C_{10} -Arylreste, Alkylaryl- oder Arylalkylreste mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder R^7 und R^8 bilden zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te, bevorzugt Si, N, O und S, insbesondere S und N enthalten kann.

Bevorzugt stehen die Reste R^7 und R^8 zusammen für eine zweibindige organische Gruppe T mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wobei T zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylringes ein gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches vorzugsweise eine Ringgröße von 5 bis 7 Atomen aufweist, und wobei T innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems auch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te, bevorzugt Si, N, O und S, insbesondere S und N.

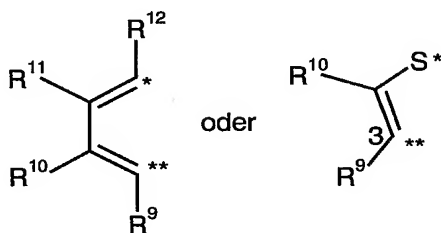
Beispiele für bevorzugte zweibindige organische Gruppen T sind

10



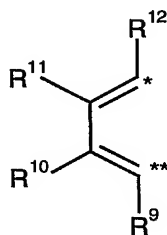
bevorzugt

20



25 insbesondere

30



worin

R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bezugt Fluor, oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise cyclische, verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_8 -Alkylreste, C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylreste, C_6 - C_{22} -, vorzugsweise C_6 - C_{10} -Arylreste, Alkylaryl- oder Arylalkylreste mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können, bedeuten oder die Reste R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} stehen für substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte, insbesondere aromatische heterocyclische Reste mit 2 bis 40, insbesondere 4 bis 20

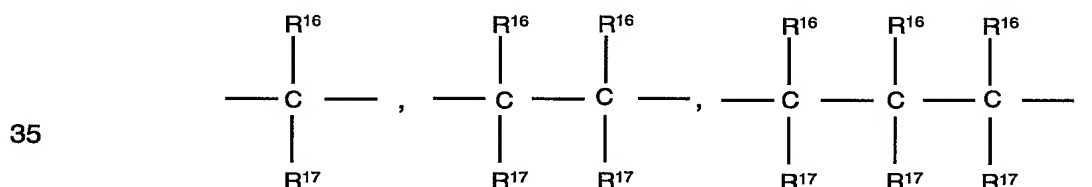
Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Heteroatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus O, N, S und P, insbesondere N enthalten, oder jeweils zwei benachbarte Reste R^9 , R^{10} und R^{11} bilden zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te, insbesondere N oder S enthalten kann.

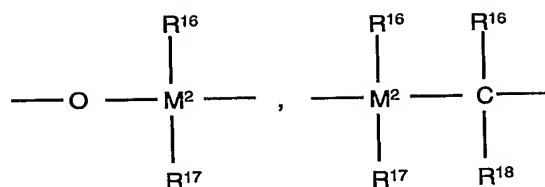
Bevorzugt stehen R^9 und R^{10} zusammen für eine substituierte oder unsubstituierte, insbesondere unsubstituierte 1,3-Butadien-1,4-diyl-gruppe oder R^9 ist ein substituiertes oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Arylrest oder C_2 - C_{40} heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S und P, insbesondere O, N und S.

Besonders bevorzugt ist der Rest R^9 ein substituiertes oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können. Beispiele für besonders bevorzugte Reste R^9 sind Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 3,5-Dimethylphenyl und p-tert-Butylphenyl.

Da insbesondere die sterischen Wechselwirkungen der Reste R^1 und R^5 mit der wachsenden Polymerkette von Bedeutung für das Polymerisationsverhalten und die resultierenden Eigenschaften der erhältlichen Polymere sind, sind solche Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) bevorzugt, in denen mindestens einer der Reste R^1 und R^5 , insbesondere R^5 ein in α -Position verzweigter organischer Rest ist. Besonders bevorzugt sind Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I), in denen die Reste R^1 und R^5 unterschiedlich sind, insbesondere in denen R^1 ein in α -Position unverzweigter organischer Rest ist.

A ist eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe. Beispiele für A sind:

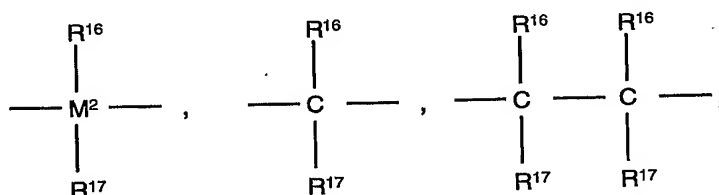




5

-B(R¹⁶)-, -B(NR¹⁶R¹⁷)-, -Al(R¹⁶)-, -O-, -S-, -S(O)-, -S((O)₂)-, -N(R¹⁶)-, -C(O)-, -P(R¹⁶)- oder -P(O)(R¹⁶)-,

10 insbesondere



15

wobei

M² Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium oder Germanium, besonders bevorzugt

20 Silicium ist, und

R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ sind gleich oder verschieden und bedeuten jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C₁-C₁₀-, bevorzugt C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, bevorzugt C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₇-C₁₅-Alkylaryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, bevorzugt C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder zwei benachbarte Reste bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring.

30 Bevorzugte Ausführungsformen für A sind die Brücken:

Dimethylsilandiyl, Methylphenylsilandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethyliden, Phenylmethylmethyliden oder Diphenylmethyliden, insbesondere Dimethylsilandiyl, Diphenylsilandiyl und Ethyliden.

35

Besonders bevorzugt bedeutet A eine substituierte Silylengruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Ethylengruppe, bevorzugt eine substituierte Silylengruppe wie beispielsweise Dimethylsilandiyl, Methylphenylsilandiyl, Methyl-tert.-butyl-silandiyl oder Diphenylsilandiyl, insbesondere Dimethylsilandiyl.

40

- Die Reste $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$ und R^{18} können erfindungsgemäß anstelle von Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffatomen weitere Heteroatome, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Si, N, P, O, S, F und Cl, oder funktionelle Gruppen enthalten, ohne die Polymerisationseigenschaften der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetalverbindung zu verändern, solange diese Heteroatome oder funktionellen Gruppen unter den Polymerisationsbedingungen chemisch inert sind.

Weiterhin sind die Substituenten gemäß der vorliegenden Erfindung, soweit nicht weiter eingeschränkt, wie folgt definiert:

10

Der Begriff "organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkylreste, C_1 - C_{10} -Fluoralkylreste, C_1 - C_{12} -Alkoxyreste, gesättigte C_3 - C_{20} -heterocyclische Reste, C_6 - C_{40} -Arylreste, C_2 - C_{40} -heteroaromatische Reste, C_6 - C_{10} -Fluorarylreste, C_6 - C_{10} -Aryloxyreste, C_3 - C_{18} -Trialkylsilylreste, C_2 - C_{20} -Alkenylreste, C_2 - C_{20} -Alkynylreste, C_7 - C_{40} -Arylalkylreste oder C_8 - C_{40} -Arylalkenylreste. Ein organischer Rest leitet sich jeweils von einer organischen Verbindung ab. So leiten sich von der organischen Verbindung Methanol prinzipiell drei verschiedene organische Reste mit einem Kohlenstoffatom ab, nämlich Methyl (H_3C -), Methoxy (H_3C-O -) und Hydroxymethyl ($HOC(H_2)$ -).

- 20 Der Begriff "Alkyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch cyclisch sein können. Bevorzugt ist ein C_1 - C_{18} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, Isohexyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.
- 25 Der Begriff "Alkenyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer, ggf. auch mehreren C-C-Doppelbindungen, die kumuliert oder alterniert sein können.

- 30 Der Begriff „gesättigter heterocyclischer Rest“, wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise mono- oder polycyclische, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome, CH-Gruppen und / oder CH_2 -Gruppen durch Heteroatome vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S, N und P ersetzt sind. Bevorzugte Beispiele für substituierte oder unsubstituierte gesättigte heterocyclische Reste sind Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Piperidyl, Piperazinyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrothiophenyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und tert-Butylresten substituierte Derivate davon.

- 40 Der Begriff "Aryl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische und gegebenenfalls auch kondensierte polyaromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten, die gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein können. Bevorzugte Beispiele für substituierte

und unsubstituierte Arylreste sind insbesondere Phenyl, Pentafluorphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-n-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-*tert*-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 9-Anthryl, 9-Phenanthryl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-*tert*-butylphenyl oder 4-Trifluormethylphenyl.

5

Der Begriff "heteroaromatischer Rest", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffreste, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Kombinationen davon ersetzt sind. Diese können wie die Arylreste gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Beispiele sind

10

Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und *tert*-Butylresten substituierte Derivate davon.

15

Der Begriff "Arylalkyl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise arylhaltige Substituenten, deren Arylrest über eine Alkylkette mit dem entsprechenden Rest des Moleküls verknüpft ist. Bevorzugte Beispiele sind Benzyl, substituiertes Benzyl, Phenethyl, substituiertes Phenethyl und dergleichen.

20

Mit Fluoralkyl und Fluoraryl ist gemeint, dass mindestens ein, bevorzugt mehrere und maximal alle Wasserstoffatome des entsprechenden Substituenten durch Fluoratome ausgetauscht sind. Beispiele erfindungsgemäß bevorzugter fluorhaltiger Substituenten sind Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Perfluor-*tert*-Butylphenyl und dergleichen.

25

Bevorzugt sind Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I), worin

R², R⁶ gleich Wasserstoff sind,

30

R³ ein substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₄₀ Arylrest oder C₂-C₄₀ heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S und P ist,

35

R⁴ Wasserstoff, Fluor, C₁-C₁₀-Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C₆-C₄₀ Arylrest oder C₂-C₄₀ heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S und P ist,

R⁵

ein organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist,

40

R⁷, R⁸

zusammen für eine zweibindige organische Gruppe T mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen, wobei T zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Cyclopentadie-

nylringes ein gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 7 Atomen aufweist, wobei T innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems auch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te,

und

M^1 , X, n, R^1 , Z und A die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

Besonders bevorzugt sind Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) gemäß den voranstehenden Definitionen,

worin

M^1 Ti, Zr oder Hf ist,

n 2 ist,

R^1 Wasserstoff oder ein in α -Position unverzweigter organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere ein in α -Position unverzweigter organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

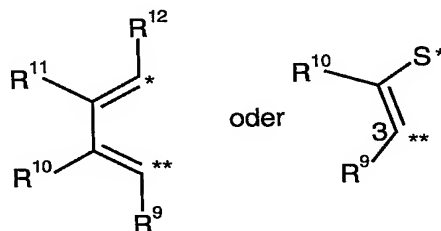
R^3 ein substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{40} Arylrest ist, und

R^5 ein in α -Position verzweigter organischer Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

Ganz besonders bevorzugt sind Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) gemäß den voranstehenden Definitionen,

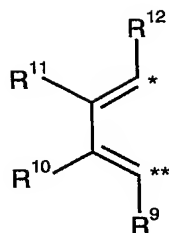
worin

R^7 , R^8 zusammen für



40

insbesondere



stehen,

worin

R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten oder jeweils zwei benachbarte Reste R^9 , R^{10} und R^{11} zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te enthalten kann, und

- 20 A eine substituierte Silylengruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Ethylengruppe, insbesondere eine substituierte Silylengruppe bedeutet.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für erfindungsgemäße Organo-
übergangsmetallverbindungen der Formel (I) sind:

25

$\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6,8\text{-Me}_2\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4,8-Ph}_2\text{-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(4-biphenyl)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 30 $\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1H-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1H-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,

35

$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5,6,7,8-tetrahydro-1H-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-6,7-dihydro-1H-5,8-dioxa-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Ph-5H-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 40 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-5H-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-Ph-2,4-dihydro-1H-cyclobuta}[f]\text{inden-6-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,

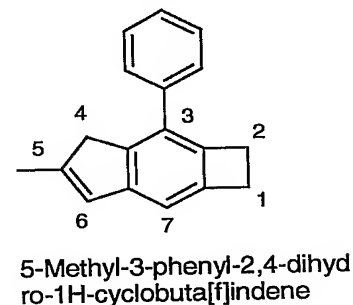
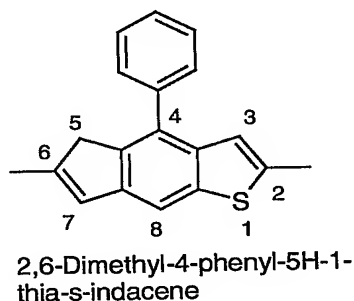
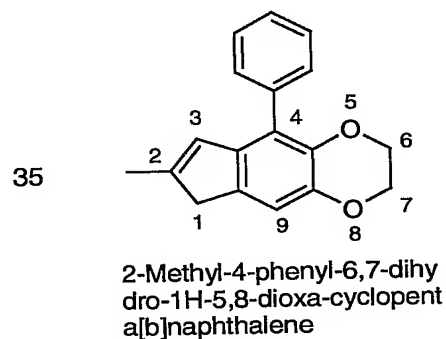
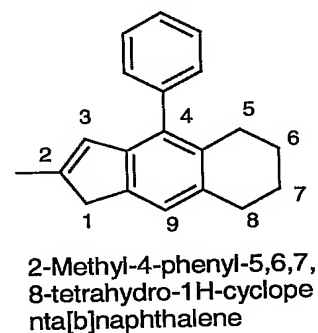
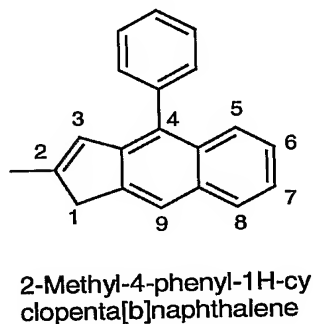
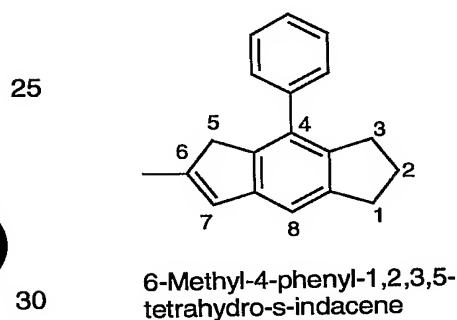
- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-hexahydro-cyclohepta}[f]\text{inden-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-(2-(5-methylfuryl))-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-Ph-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6,8\text{-Me}_2\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
5 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4,8-Ph}_2\text{-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(4-biphenyl)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
10 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1}H\text{-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1}H\text{-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5,6,7,8-tetrahydro-1}H\text{-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-6,7-dihydro-1}H\text{-5,8-dioxa-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
15 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Ph-5}H\text{-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-5}H\text{-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-Ph-2,4-dihydro-1}H\text{-cyclobuta}[f]\text{inden-6-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-hexahydro-cyclohepta}[f]\text{inden-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
20 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(4-}t\text{-BuPh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6,8\text{-Me}_2\text{-4-(4-}t\text{-BuPh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-(4-}t\text{-BuPh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
25 $\text{Me}_2\text{Si}(2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-(4-}t\text{-BuPh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(4-}t\text{-BuPh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
30 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-}t\text{-BuPh)-1}H\text{-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-(4-}t\text{-BuPh)-1}H\text{-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-}t\text{-BuPh)-5,6,7,8-tetrahydro-1}H\text{-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
35 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-}t\text{-BuPh)-6,7-dihydro-1}H\text{-5,8-dioxa-cyclopenta}[b]\text{naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-(4-}t\text{-BuPh)-5}H\text{-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(4-}t\text{-BuPh)-5}H\text{-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-(4-}t\text{-BuPh)-2,4-dihydro-1}H\text{-cyclobuta}[f]\text{inden-6-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
40 $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-(4-}t\text{-BuPh)-2,4-dihydro-1}H\text{-cyclobuta}[f]\text{inden-6-yl})(2\text{-}i\text{-Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,

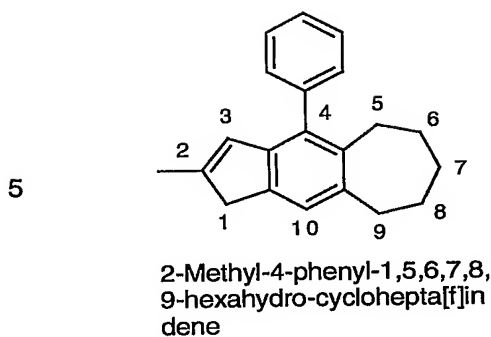
- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-}t\text{-BuPh)-1,5,6,7,8,9-hexahydro-cyclohepta[}f\text{]inden-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(2-MePh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6,8\text{-Me}_2\text{-4-(2-MePh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 5 $\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-(2-MePh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-(2-MePh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(2-MePh)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 10 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(2-MePh)-1}H\text{-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-(2-MePh)-1}H\text{-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(2-MePh)-5,6,7,8-tetrahydro-1}H\text{-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 15 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(2-MePh)-6,7-dihydro-1}H\text{-5,8-dioxa-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-(2-MePh)-5}H\text{-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(2-MePh)-5}H\text{-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 20 $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-(2-MePh)-2,4-dihydro-1}H\text{-cyclobuta[}f\text{]inden-6-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(2-MePh)-1,5,6,7,8,9-hexahydro-cyclohepta[}f\text{]inden-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 25 $\text{Me}_2\text{Si}(6,8\text{-Me}_2\text{-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 30 $\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-1}H\text{-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-1}H\text{-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 35 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-5,6,7,8-tetrahydro-1}H\text{-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-6,7-dihydro-1}H\text{-5,8-dioxa-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 40 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-5}H\text{-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(2,5-Me}_2\text{Ph)-5}H\text{-1-thia-s-indacen-7-yl})(2\text{-}i\text{Pr-4-(4-}t\text{-BuPh)-inden-1-yl})\text{ZrCl}_2$,

- Me₂Si(5-Me-3-(2,5-Me₂Ph)-2,4-dihydro-1H-cyclobuta[f]inden-6-yl)(2-*i*-Pr-4-(4-*t*-BuPh)-inden-1-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(2-Me-4-(2,5-Me₂Ph)-1,5,6,7,8,9-hexahydro-cyclohepta[f]inden-1-yl)(2-*i*-Pr-4-(4-*t*-BuPh)-inden-1-yl)ZrCl₂,
- 5 Me₂Si(6-Me-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(6-Me-4-(2,5-Me₂Ph)-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(6,8-Me₂-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
- 10 Me₂Si(1,1,3,3,6-Me₅-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(2,2,6-Me₃-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
- 15 Me₂Si(3,3,6-Me₃-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(2-Me-4-Ph-1*H*-cyclopenta[*b*]naphthalen-1-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(2,5,8-Me₃-4-Ph-1*H*-cyclopenta[*b*]naphthalen-1-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
- 20 Me₂Si(2-Me-4-Ph-5,6,7,8-tetrahydro-1*H*-cyclopenta[*b*]naphthalen-1-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(2-Me-4-Ph-6,7-dihydro-1*H*-5,8-dioxa-cyclopenta[*b*]naphthalen-1-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
- 25 Me₂Si(2,6-Me₂-4-Ph-5*H*-1-thia-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(2,3,6-Me₃-4-Ph-5*H*-1-thia-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
- 30 Me₂Si(5-Me-3-Ph-2,4-dihydro-1H-cyclobuta[f]inden-6-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(2-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-hexahydro-cyclohepta[f]inden-1-yl)(5-*i*-Pr-3-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]thiophen-6-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(6-Me-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]pyrrol-4-yl)ZrCl₂,
- 35 Me₂Si(6,8-Me₂-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]pyrrol-4-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(1,1,3,3,6-Me₅-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]pyrrol-4-yl)ZrCl₂,
 Me₂Si(2,2,6-Me₃-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]pyrrol-4-yl)ZrCl₂,
- 40 Me₂Si(2,2,6-Me₃-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(5-*i*-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-*b*]pyrrol-4-yl)ZrCl₂,

- $\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-tetrahydro-}s\text{-indacen-7-yl})(5\text{-}i\text{-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-b]pyrrol-4-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1}H\text{-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(5\text{-}i\text{-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-b]pyrrol-4-yl})\text{ZrCl}_2$,
 5 $\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1}H\text{-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(5\text{-}i\text{-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-b]pyrrol-4-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5,6,7,8-tetrahydro-1}H\text{-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(5\text{-}i\text{-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-b]pyrrol-4-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-6,7-dihydro-1}H\text{-5,8-dioxa-cyclopenta[}b\text{]naphthalen-1-yl})(5\text{-}i\text{-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-b]pyrrol-4-yl})\text{ZrCl}_2$,
 10 $\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Ph-5}H\text{-1-thia-}s\text{-indacen-7-yl})(5\text{-}i\text{-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-b]pyrrol-4-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-5}H\text{-1-thia-}s\text{-indacen-7-yl})(5\text{-}i\text{-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-b]pyrrol-4-yl})\text{ZrCl}_2$,
 15 $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-Ph-2,4-dihydro-1}H\text{-cyclobuta[}f\text{]inden-6-yl})(5\text{-}i\text{-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-b]pyrrol-4-yl})\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-hexahydro-cyclohepta[}f\text{]inden-1-yl})(5\text{-}i\text{-Pr-1-Ph-2-Me-cyclopenta[2,3-b]pyrrol-4-yl})\text{ZrCl}_2$.

- 20 Die Nomenklatur und die Numerierung der Ringatome erfolgte entsprechend den nachfolgenden Beispielen:





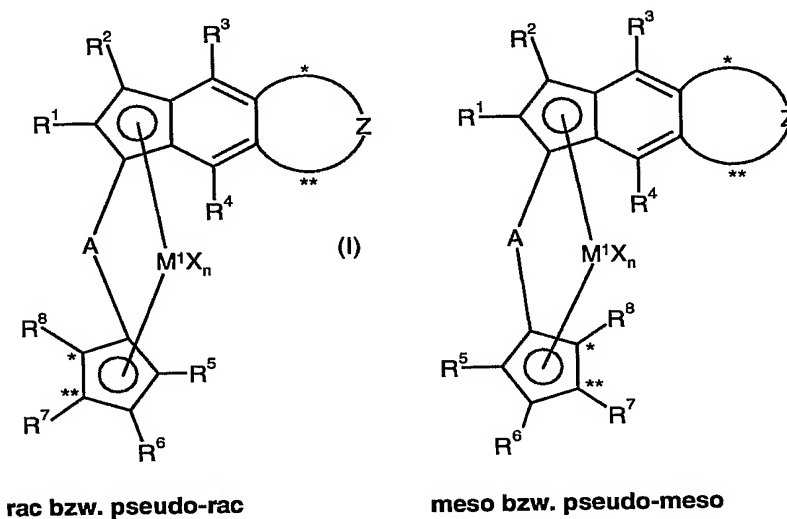
- 10 Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Vergleich zu den bisher bekannten Metallocenen bei der Copolymerisation von Propylen mit Ethylen eine Steigerung der bisher erreichbaren Molmassen bewirken, und dass sie gleichzeitig bei der Homopolymerisation von Propylen eine ausreichende Molmasse und einen hohen Schmelzpunkt des isotaktischen Polypropylens liefern.

15 Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formel (I) lassen sich nach Methoden wie in WO 01/48034 beschrieben herstellen. Dabei fallen die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) üblicherweise jeweils zusammen mit einem weiteren Diastereomer an.

20

25

30

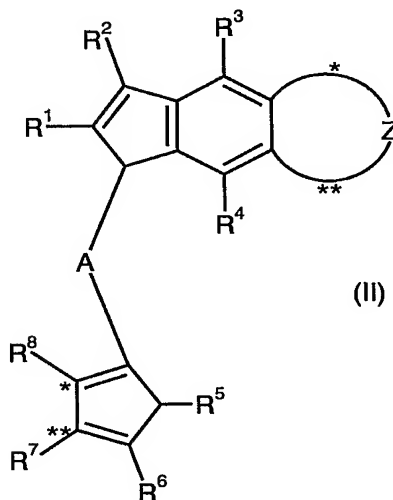


35 Die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) (rac bzw. pseudo-rac) können bei der Katalysatorherstellung auch als Diastereomeregemisch zusammen mit den bei ihrer Synthese mit erzeugten unerwünschten Diastereomeren (meso bzw. pseudo-meso) eingesetzt werden. Die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) liefern hochisotaktisches Polypropylen, während die entsprechenden unerwünschten Diastereomere in der Regel ataktisches Polypropylen liefern.

40

Die Trennung der Diastereomere ist im Prinzip bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Biscyclopentadienylligandsysteme der Formel (II)



oder seiner Doppelbindungsisomere,

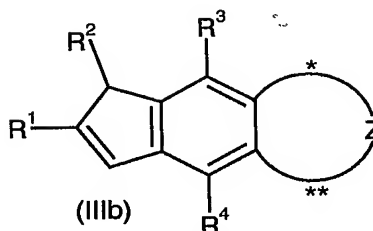
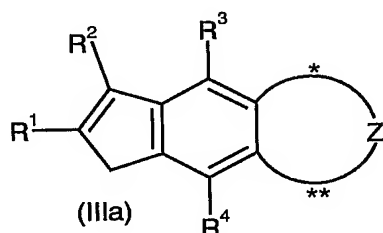
worin die Variablen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , Z und A wie in Formel (I) definiert sind.

Das Substitutionsmuster der Biscyclopentadienylligandsysteme der Formel (II) ist entscheidend für die besonderen Polymerisationseigenschaften der diese Biscyclopentadienylligandsysteme enthaltenden Organoübergangsmetallverbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Biscyclopentadienylligandsystems der Formel (II) zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung, bevorzugt zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung mit einem Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Zirkonium.

Somit ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung enthaltend die Umsetzung eines Biscyclopentadienylligandsystems der Formel (II) oder eines daraus hergestellten Bisanions mit einer Übergangsmetallverbindung Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Üblicherweise wird ein Ligandsystem der Formel (II) zunächst mit einer Base wie beispielsweise *n*-Butyllithium zweifach deprotoniert und anschließend mit einer geeigneten Übergangsmetallquelle wie beispielsweise Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt. Alternativ kann jedoch auch das neutrale Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II) direkt mit einer geeigneten Übergangsmetallquelle, die über stark basische Liganden verfügt, wie beispielsweise Tetrakis(dimethylamino)-zirkonium umgesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Indene der Formel (IIIa) oder ihrer Doppelbindungs-
isomere der Formel (IIIb)



15 worin

R^3 Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, insbesondere einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen substituierten oder unsubstituierten C_6 - C_{40} Arylrest oder C_2 - C_{40} heteroaromatischen Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S und P, insbesondere N und S bedeutet,

20 und

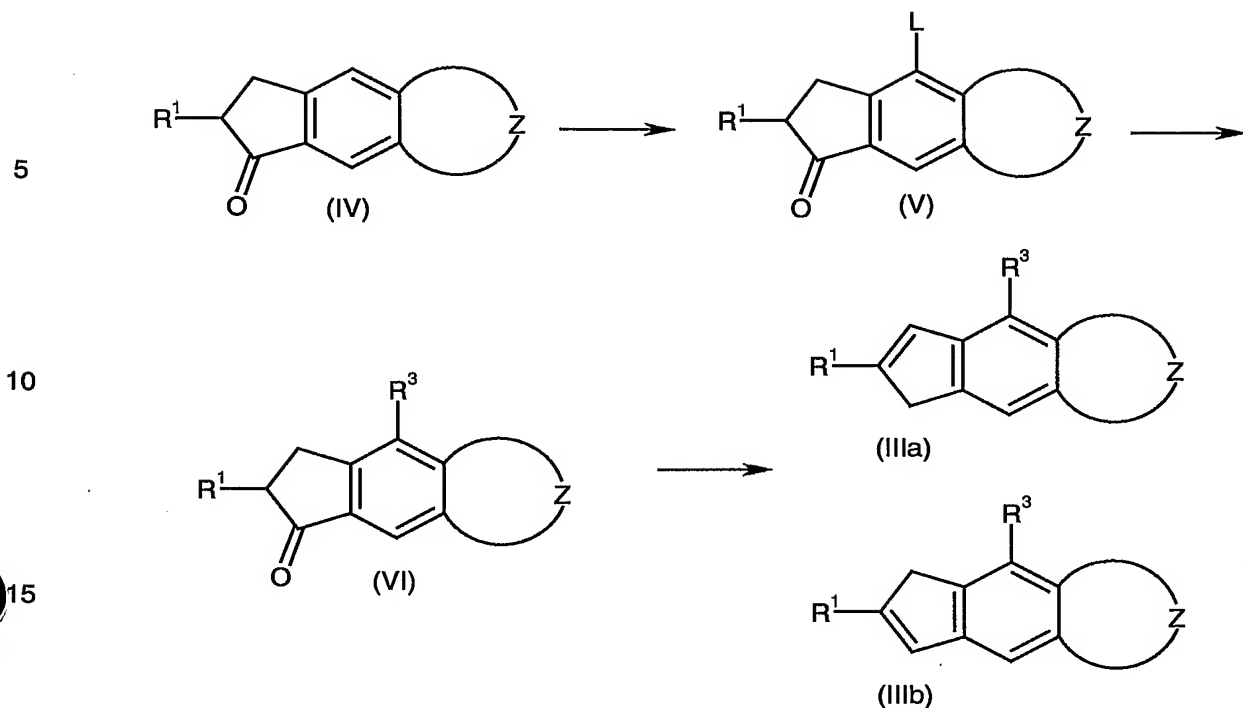
die Variablen R^1 , R^2 , R^4 und Z wie in Formel (I) definiert sind.

25 Von besonderer Bedeutung für die Polymerisationseigenschaften der Organoübergangsmetall-
verbindung der Formel (I) ist das sterische Zusammenspiel des Restes R^5 des einen Cyclopenta-
dienylliganden mit der zweibindigen Gruppe Z des zweiten Cyclopentadienylliganden.

30 Bevorzugte Indene der Formel (IIIa) bzw. (IIIb) lassen sich ausgehend von bekannten oder leicht
zugänglichen Vorstufen herstellen. Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem ein Indanon der Formel
(IV) in ein eine Abgangsgruppe L tragendes Indanon der Formel (V) umgewandelt wird, wobei L
bevorzugt ein Halogen, insbesondere Brom ist. Anschließend wird die Abgangsgruppe L, wie
beispielsweise in WO 98/40331 beschrieben, gegen den Rest R^3 ausgetauscht und das resultie-
rende Indanon (VI) wird durch Reduktion zum Indanol umgesetzt, das anschließend zum Inden
der Formel (IIIa) bzw. (IIIb) dehydratisiert wird.

35

40



Alternativ kann das Indanon der Formel (V) auch erst zu einem Inden umgesetzt werden, in dem anschließend in Analogie zu US 5,789,634 die Abgangsgruppe L durch einen Rest R^3 ersetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) sind besonders in Gegenwart geeigneter Cokatalysatoren ein hochaktiver Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen.

Der Cokatalysator, der zusammen mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) ein polymerisationsaktives Katalysatorsystem bildet, ist in der Lage die Organoübergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen. Der Cokatalysator wird daher gelegentlich auch als aktivierende Verbindung bezeichnet. Häufig stellt die polymerisationsaktive Übergangsmetallspezies eine kationische Spezies dar. In diesem Fall wird der Cokatalysator auch häufig als kationenbildende Verbindung bezeichnet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen enthaltend mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und mindestens einen Cokatalysator, der in der Lage ist, die Organoübergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen.

40

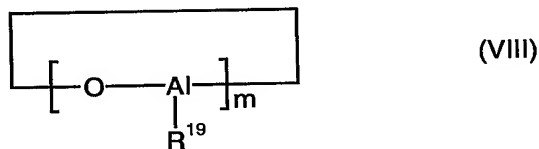
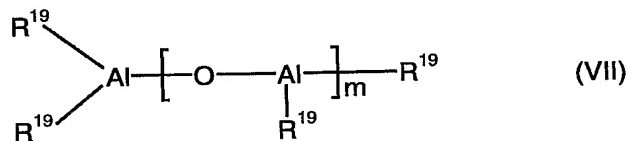
Geeignete Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminos, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewisurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation. Bevorzugt wird ein Aluminos als Cokatalysator.

5

Im Falle von Metallocenkomplexen als Organoübergangsmetallverbindung werden die Cokatalysatoren häufig auch als metalloceniumionenbildende Verbindungen bezeichnet.

10

Als Aluminos können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminosverbindungen der allgemeinen Formeln (VII) oder (VIII)



20

wobei

25

R^{19} eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

30

Die Herstellung dieser oligomeren Aluminosverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminosverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminosverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

35

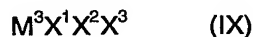
Weiterhin können anstelle der Aluminosverbindungen der allgemeinen Formeln (VII) oder (VIII) auch modifizierte Aluminosane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

40

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und die Aluminosverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das ato-

mare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus der Organoübergangsmetallverbindung im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1, liegt.

- 5 Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IX)



bevorzugt, in denen

10

M^3 ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

15

X^1, X^2 und X^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryl, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

20

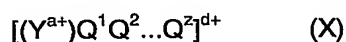
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IX), in der X^1, X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

25

Starke neutrale Lewissäuren, die sich als Cokatalysator bzw. kationenbildende Verbindungen eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

30

Als ionische Verbindungen mit lewissäuren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (X)



35 geeignet, in denen

Y ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

40

Q^1 bis Q^z für einfach negativ geladene Reste wie C_1-C_{28} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 -

C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁-C₂₈-Alkoxy, C₆-C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen stehen,

- a für eine ganze Zahl von 1 bis 6 und
- 5 z für eine ganze Zahl von 0 bis 5 steht, und
- d der Differenz a – z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.
- 10 Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nichtkoordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.
- 15 Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.
- 20 Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nichtkoordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.
- 25 Bevorzugte ionische Verbindungen als Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind vor allem N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat.
- 30 Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Oberfläche eines Trägerpartikels gebunden sein.
- 35 Weitere geeignete Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt üblicherweise 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I).

5

Geeignete Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-[bis(pentafluorphenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/06414 offenbart.

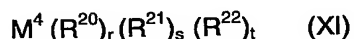
- 10 Es können auch Gemische aller zuvor genannten Cokatalysatoren bzw. kationenbildenden Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetra-kis(pentafluorphenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran.

15

Vorzugsweise werden sowohl die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) als auch die Cokatalysatoren bzw. kationenbildenden Verbindungen in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, bevorzugt sind.

20

Der Katalysator kann zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (XI),



25

in der

M^4 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

30

R^{20} Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest ist,

R^{21} und R^{22} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

35

r eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,

40 und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^4 entspricht,

5 enthalten, wobei die Metallverbindung der Formel (XI) üblicherweise nicht identisch mit dem Cokatalysator bzw. der kationenbildenden Verbindung ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (XI) eingesetzt werden.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XI) sind diejenigen bevorzugt, in denen

10 M^4 Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

R^{21} und R^{22} für C_1 – C_{10} -Alkyl stehen.

15 Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (XI) sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptylmagnesium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium und Mischungen davon.

20 Wenn eine Metallverbindung der Formel (XI) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysator enthalten, dass das molare Verhältnis von M^4 aus Formel (XI) zu Übergangsmetall M^1 aus der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere von 200:1 bis 2:1, beträgt.

25 Besonders bevorzugt ist ein Katalysatorsystem enthaltend eine erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und mindestens einen Cokatalysator, welches zusätzlich einen Träger enthält.

30 Um ein solches geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem mit einem Träger umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Träger, der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung und des Cokatalysators beliebig. Die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung und der Cokatalysator können unabhängig voneinander oder gleichzeitig fixiert werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

35 Als Träger werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein können. Insbesondere kann der Träger ein poröser Feststoff wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin) sein.

40 Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid,

- Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO , ZrO_2 , TiO_2 oder B_2O_3 . Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.
- 5

- Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 μm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich von 0,5 bis 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 μm . Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich von 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 100 μm .
- 10

- Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung von 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von 200 bis 1000°C calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl_4 , aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.
- 15
- 20

- Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche, oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten, führt zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.
- 25

- Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.
- 30
- 35

- In einer bevorzugten Form der Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einem Cokatalysator als aktivierende bzw. kationenbildende Verbindung in Kontakt gebracht, wobei ein lösliches oder unlösliches, bevorzugt ein lösli-
- 40

ches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Organoübergangsmetal-

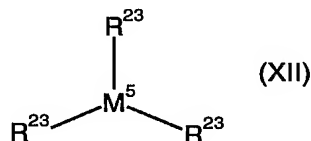
5 verbindungskatalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird üblicherweise als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben.

10 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst den Cokatalysator bzw. die kationenbildende Verbindung auf der Trägerkomponente zu erzeugen und anschließend diesen geträgerten Cokatalysator bzw. diese kationenbildende Verbindung mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetal-Verbindung in Kontakt zu bringen.

15 Als Cokatalysatorsysteme sind daher ebenfalls Kombinationen von Bedeutung, die durch Zusammengabe von folgenden Komponenten erhalten werden:

- | | | |
|----|----------------|---|
| 20 | 1. Komponente: | mindestens eine definierte Bor- oder Aluminiumverbindung, |
| | 2. Komponente: | mindestens eine neutrale Verbindung, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzt, |
| | 3. Komponente | mindestens ein Träger, bevorzugt ein anorganischer oxidischer Träger |
| | | und optional als 4. Komponente eine Base, bevorzugt eine organische stickstoffhaltige Base, wie zum Beispiel ein Amin, ein Anilinderivat oder |
| 25 | | ein Stickstoffheterocyclus. |

Die bei der Herstellung dieser Trägercokatalysatoren eingesetzten Bor- oder Aluminiumverbindung sind bevorzugt solche der Formel (XII)



35 worin

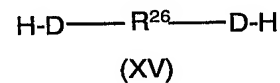
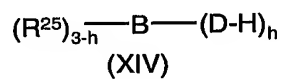
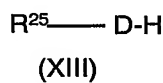
R^{23} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl bedeuten, oder R^{23} ist eine OSiR^{24}_3 -Gruppe, worin

40

- R^{24} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_7 - C_{20} -Arylalkyl bedeuten, und
- 5 M^5 gleich Bor oder Aluminium, bevorzugt Aluminium ist.

Besonders bevorzugt als Verbindungen der Formel (XII) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Tri-isobutylaluminium zu nennen.

- 10 Bei den neutralen Verbindungen, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzen und mit Verbindungen der Formel (XII) reagieren können, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen der Formeln (XIII), (XIV) oder (XV),



15

worin

- R^{25} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, ein borfreier organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, ein $Si(R^{27})_3$ -Rest oder ein $CH(SiR^{27})_2$ -Rest bedeutet,
- 20 worin

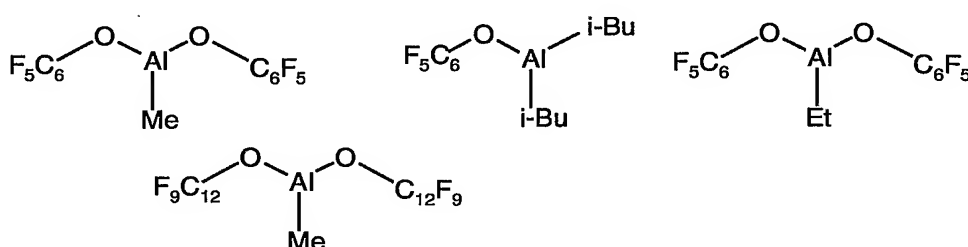
- R^{27} ein borfreier organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl ist, und
- 25 R^{26} eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen wie C_1 - C_{20} -Alkylen, C_1 - C_{20} -Halogenalkylen, C_6 - C_{20} -Arylen, C_6 - C_{20} -Halogenarylen, C_7 - C_{40} -Arylalkylen, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkylen, C_7 - C_{40} -Alkylarylen, C_7 - C_{40} -Halogenalkylarylen bedeutet,
- 30 D ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR^{28} -Gruppe ist, worin R^{28} Wasserstoff oder ein C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl ist, bevorzugt ist D gleich Sauerstoff, und
- h 1 oder 2 ist.

- Geeignete Verbindungen der Formel (XIII) sind Wasser, Alkohole, Phenolderivate, Thiophenolderivate oder Anilinderivate, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind Pentafluorphenol, 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl.
- 35

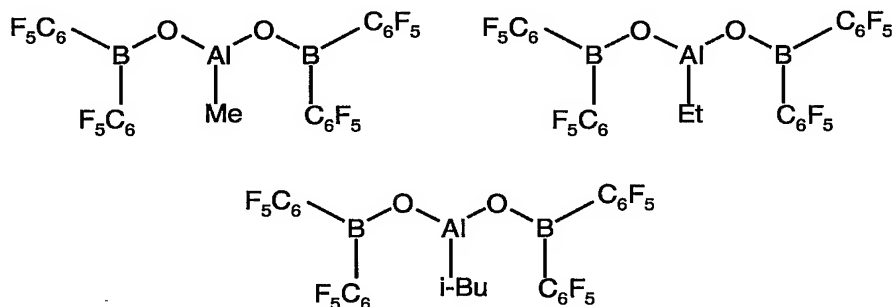
- Geeignete Verbindungen der Formel (XIV) stellen Boronsäuren und Borinsäuren dar, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise $(C_6F_5)_2BOH$, zu nennen sind.
- 40

Geeignete Verbindungen der Formel (XV) sind Dihydroxyverbindungen, bei denen die zweibindige kohlenstoffhaltige Gruppe bevorzugt halogeniert und insbesondere perfluoriert ist. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat.

- 5 Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (XII) mit Verbindungen der Formel (XIII) oder (XV) sind Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Triisobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylaluminium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat, wobei beispielsweise Umsetzungsprodukte folgender Art gebildet werden können.



- 20 Beispiele für die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (XII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (XIV) sind:



Prinzipiell ist die Zusammengabe der Komponenten beliebig.

- 35 Gegebenenfalls werden die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (XII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (XIII), (XIV) oder (XV) und optional der organischen Stickstoffbase zusätzlich noch mit einer Organometallverbindung der Formel (VII), (VIII), (IX) und / oder (XI) kombiniert, um dann mit dem Träger das Trägercatalysatorsystem zu bilden.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsvariante werden die 1. Komponente, z. B. Verbindungen der Formel (XII), und die 2. Komponente, z. B. Verbindungen der Formeln (XIII), (XIV) oder (XV), sowie

ein Träger als 3. Komponente und eine Base als 4. Komponente separat zusammengeben und anschließend miteinander umgesetzt, wobei die Umsetzung bevorzugt in einem inerten Lösungs- oder Suspensionsmittel stattfindet. Der gebildete Trägercokatalysator kann vom inerten Lösungs- und Suspensionsmittel befreit werden, bevor er mit der erfindungsgemäßen Organoübergangs-
5 metallverbindung der Formel (I) und gegebenenfalls einer Metallverbindung der Formel (XI) zum Katalysatorsystem umgesetzt wird.

Es ist weiterhin möglich, den Katalysatorfeststoff zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C_2 - C_{10} -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den
10 resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyltrimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie ein Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare
15 Verhältnis von Additiven zu erfindungsgemäßer Organoübergangsmetallverbindung beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

20 Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) bzw. die sie enthaltenden Katalysatorsysteme eignen sich zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft damit auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I).

30 In der Regel wird das Katalysatorsystem zusammen mit einer weiteren Metallverbindung der allgemeinen Formel (XI), wobei diese sich von der oder den bei der Herstellung des Katalysatorsystems verwendeten Metallverbindungen der Formel (XI) unterscheiden kann, zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Die weitere Metallverbindung wird in der Regel dem Monomer oder dem Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomers
35 von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Es ist auch möglich dem Katalysatorsystem beim Polymerisationsprozess zusätzlich eine oder mehrere weitere cokatalytische bzw. kationenbildende Verbindungen zuzusetzen.

Bei den Olefinen kann es sich um funktionalisierte, olefinische ungesättigte Verbindungen wie
40 Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate

oder Acrylnitril, oder um unpolare olefinische Verbindungen handeln, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen.

5 Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^m-CH=CH-R^n$ polymerisiert, worin R^m und R^n gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest, insbesondere einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, oder R^m und R^n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

10 Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder 4-Methyl-1-penten oder unsubstituierte oder substituierte vinylaromatische Verbindungen wie Styrol und Styrol-derivate, oder Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien oder cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt sind Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Hexen oder 4-Methyl-1-penten.

15 Besonders bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Ethen wird mit C_3-C_8 - α -Olefinen wie Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen und/oder cyclischen Olefinen wie Norbornen und/oder Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Hexadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder Ethylnorbornadien, 20 copolymerisiert oder besonders bevorzugt wird Propen mit Ethen und/oder 1-Buten copolymerisiert. Beispiele für solche Copolymere sind Propen/Ethen-, Propen/1-Buten-Copolymere, Ethen/1-Hexen-, Ethen/1-Octen-Copolymere, Ethen/Propen/Ethylidennorbornen- oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

25 Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder 30 Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 35 200°C, insbesondere von 60 bis 100°C, und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität kann bei der Polymerisation Wasserstoff verwendet werden. Weiterhin können auch übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden. Zur Polymerisation kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem direkt eingesetzt werden, das heißt es wird pur in das Polyme- 40

risationssystem eingeführt, oder es wird zur besseren Dosierbarkeit mit inerten Komponenten wie Paraffinen, Ölen oder Wachsen versetzt.

5 Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) bzw. die sie enthaltenden Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polypropylen/ Propen-Ethen-Copolymer – Mischungen.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polypropylen/ Propen-Ethen-Copolymer – Mischungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems wie oben beschrieben.

15 Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polymere (- im folgenden auch (Co) Polymere -) zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

20 Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem erhältlichen (Co)Polymere sind sowohl Homo- als auch Random-Copolymere des Propens. Ihre Molmasse M_w (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) liegt im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol und ihr M_w/M_n (gemessen mit der Gelpermeationschromatographie) liegt im Bereich von 1,8 bis 4,0, vorzugsweise 1,8 bis 3,5. Random-Copolymere des Propens enthalten in untergeordneten Mengen mit Propen copolymerisierbare Monomere, beispielsweise C_2-C_8 -Alk-1-ene wie u.a. Ethen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en oder 4-Methyl-1-penten. Es können auch zwei oder mehr verschiedene Comonomere verwendet werden; man erhält dann z.B. Random-Terpolymere.

25 Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Katalysatorsystem zur Herstellung von Homopolymere des Propens oder Copolymeren des Propens mit bis zu 50 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copolymere des Propens sind hierbei statistische Copolymere oder Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymere des Propens statistisch
30 aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, andere Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen, insbesondere Ethen, But-1-en-4-Methyl-1-penten oder ein Gemisch aus Ethen und But-1-en, Ethen und 1-Hexen oder Ethen und 4-Methyl-1-penten.

35 Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Copolymere sind weiterhin Block- oder Impactcopolymere des Propens, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymer oder Random-Copolymer des Propens mit 0,001 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 6 Gew.-%, anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen (z.B. Ethen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propen-Ethen-Copolymer mit
40 Ethengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das Propen-Ethen-Copolymer zusätzlich noch weitere C_4-C_8 -Alk-1-ene (z.B. 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) enthalten kann,

hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propen-Ethen-Copolymers (enthaltend gegebenenfalls als weitere Monomere 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten) hinzupolymerisiert, daß das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew-% aufweist.

5

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Propylenhomo- und -copolymere sind gekennzeichnet durch einen Gehalt meso-konfigurierter Dyaden (gemessen mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie, siehe Beispiele) von mindestens 90 %, bevorzugt von mindestens 95 % und besonders bevorzugt von mindestens 97 %.

10

Random-Copolymere, die mit single-site-Katalysatoren (z.B. Metallocenkatalysatoren) erzeugt werden, zeichnen sich beispielsweise gegenüber Ziegler-Natta-katalysierten Copolymeren mit vergleichbarem Comonomereneinbau durch eine Reihe von Eigenschaften aus.

15

So weisen single-site-katalysierte Copolymere eine gleichmäßige Comonomer-Verteilung über ihr Molmassenspektrum auf. Eine solche Verteilung kann z.B. über eine gekoppelte GPC-IR-Messung bestimmt werden.

20

In single-site katalysierten Copolymeren sind die Comonomere statistisch verteilt, während Ziegler-Natta-katalysierte Copolymere das Comonomer schon bei niedrigen Einbau-raten eher blockweise einbauen. Sie schwankt nur wenig, sofern die Fraktionen hinreichend großen Anteil (mindestens 10 %) am Gesamtpolymer haben. Bei den mit erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen hergestellten Copolymeren schwankt der Einbau um maximal 10 %, bevorzugt um maximal 5 %, besonders bevorzugt um maximal 1,5 % zwischen den Fraktionen mit hinreichend großem Anteil.

25

Single-site-katalysierte Copolymere zeichnen sich durch eine enge Molmassenverteilung ex Reaktor (im Allgemeinen $M_w/M_n \leq 3,0$) aus. Ziegler-Natta-katalysierte Copolymere haben ex Reaktor breitere Molmassenverteilungen.

30

Ferner zeichnen sich single-site-katalysierte Copolymere durch einen niedrigen Anteil löslicher Anteile aus. Bei einem Einbau von 10 mol% Ethen liegt der etherlösliche Anteil unter 5 Gew.-%.

35

Eine Kombination aus obengenannten Merkmalen führt außerdem dazu, dass die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymere (Homo- und Copolymere) bei einer TREF innerhalb eines engen Temperaturbereichs eluiert werden. Bei den die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Homo- und Random-Copolymeren werden 80 bis 100 Gew.-% innerhalb eines Temperaturintervalls eluiert, dass sich von 15°C unterhalb bis

40

15°C oberhalb der Temperatur mit der maximalen Elution ("Peaktemperatur") erstreckt. Bevorzugt erstreckt sich der Bereich von 15°C unterhalb bis 10°C oberhalb der Peaktemperatur und beson-

ders bevorzugt von 10°C unterhalb bis 10°C oberhalb der Peaktemperatur.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymere (Homo- und Copolymere) sind zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper, Fasern, Filamenten, Spritzgußteilen, Folien, Platten oder Grobholzkörpern (z.B. Rohre) geeignet. Die Formteile zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Zähigkeit, auch bei Temperaturen unter 20°C, in Verbindung mit hoher Steifigkeit aus.

Formkörper (z.B. Spritzgußartikel) aus den mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Block- oder Impactcopolymeren werden im allgemeinen mit den üblichen, dem Fachmann bekannten, Spritzgießverfahren hergestellt und weisen eine neuartige Eigenschaftskombination von Steifigkeit, Zähigkeit und Transparenz auf und haben zudem geringen Weißbruch.

Der E-Modul, als Maß für die Steifigkeit der mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Copolymeren, gemessen im Zugversuch nach ISO 527, liegt im allgemeinen im Bereich von 500 bis 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 2000 ganz besonders bevorzugt in Bereich von 900 bis 1400 MPa.

Die Charpy-Schlagzähigkeit, als Maß für die Zähigkeit der mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Copolymeren, gemessen nach ISO 179-2/1eU, liegt, bei 23°C bei $> 200 \text{ kJ/m}^2$ und bei -20°C bei $> 20 \text{ kJ/m}^2$. Bevorzugt wird bei 23°C kein Bruch des Prüfkörpers registriert.

Der Haze, als Komplementärwert für Transparenz ($\% \text{Transparenz} + \% \text{Haze} = 100 \%$), bestimmt nach ASTM D 1003, beträgt für die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Copolymeren vorzugsweise weniger als 40 %, besonders bevorzugt weniger als 30 %.

Die aus oben beschriebenen Polymeren hergestellten Spritzgieß-Artikel enthalten in der Regel übliche, dem Fachmann bekannte Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Nukleierungsmittel, Antistatika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente oder Flammenschutzmittel in üblichen Mengen. In der Regel werden diese bei der Granulierung des bei der Polymerisation pulverförmig anfallenden Produkts eingearbeitet.

Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole, Verarbeitungsstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Säurefänger wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Propylencopolymerisat-Zusammensetzungen einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis zu 2 Gew.-%.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in Konzentrationen bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

- 5 Als Füllstoffe kommen z.B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei üblicherweise Mengen bis 50 Gew.-% verwendet werden können.

- 10 Geeignete Nukleierungsmittel sind beispielsweise anorganische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminium-tert.-butylbenzoat, Dibenzylidensorbitol oder dessen C₁-C₈-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl-, Ethyl- oder Dimethyldibenzylidensorbitol oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylenbis (4,6,-di-tert.-butylphenyl)phosphat. Der Gehalt der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung an Nukleierungsmitteln beträgt in der Regel bis 5 Gew.-%.

- 15 Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993 beschrieben.

20

25

30

35

40

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert:

Beispiele

5 Allgemeines

Der Buchstabe „c“ zu Beginn einer Versuchsnummer oder Substanzbezeichnung kennzeichnet nicht erfindungsgemäße Versuche oder Substanzen, die zu Vergleichszwecken aufgenommen wurden.

10

Katalysatorherstellung:

0,206 mmol eines Metallocendichlorids wurden bei Raumtemperatur zu 4,33 mmol MAO (30 Gew.%ige Lösung in Toluol, Hersteller Albemarle) gegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend mit 10,9 ml Toluol verdünnt. Die verdünnte Lösung wurde vorsichtig zu 10 g Silica (Sylopol 948 bei 600 °C calciniert, Hersteller Grace) zugegeben. Besondere Aufmerksamkeit wurde einer gleichmäßigen Verteilung der farbigen Lösung über das Trägermaterial gewidmet. Nach 10 min wurde der Kolben mit der Katalysatorsuspension an eine Vakuumlinie angeschlossen und an ihr getrocknet, bis der Gehalt flüchtiger Anteil auf weniger als 5 Gew.% gesenkt worden war.

20

Polymerisationen:

Homopolymerisationen wurden in einem mit 3,5 kg flüssigem Propen gefüllten 10 l Reaktor durchgeführt. Der Reaktor wurde vor dem Füllen mit Stickstoff inertisiert. 8 ml einer 20 Gew.%ige Lösung von Triethylaluminium in Exsol (Fa. Witco) wurden in den Reaktor dosiert und die Mischung wurde 15 min bei 30 °C gerührt. Falls Wasserstoff zugegeben wurde, wurde dessen Konzentration auf 0,5 Normliter pro Liter flüssiges Propylen eingestellt. Eine Suspension des jeweiligen Katalysators in 20 ml Exsol wurde in den Reaktor eindosiert. Die Reaktortemperatur wurde auf 65 °C angehoben und 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Polymerisationen wurden beendet, indem der Reaktor entspannt wurde. Die Polymere wurden im Vakuum über Nacht getrocknet, bevor sie analysiert wurden.

25

30

Copolymerisationen wurden in einem mit 3,5 kg flüssigem Propylen gefüllten 10 l Reaktor durchgeführt. Eine 20 Gew.%ige Lösung von Triethylaluminium in Exsol (Fa. Witco) wurde in den Reaktor dosiert und die Mischung wurde 15 min bei 30 °C gerührt. Eine Suspension des jeweiligen Katalysators in 20 ml Exsol wurde in den Reaktor eindosiert. Ethylen wurde in den Reaktor eindosiert (insgesamt 160 g). Die Reaktortemperatur wurde auf 65°C angehoben und 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Druck im Reaktor wurde durch kontinuierliche Zugabe von Ethylen bei 32 bar gehalten (ca. 47 g Ethylen nachdosiert). Die Polymerisationen wurden beendet, indem der Reaktor entspannt wurde. Die Polymere wurden im Vakuum über Nacht getrocknet, bevor sie analysiert wurden.

40

Allgemeine Angaben zum Umgang und der Synthese von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen:

Die Synthese und Handhabung der metallorganischen Verbindungen und der Katalysatoren erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Glove-Box und Schlenk-Technik). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert. Tetrahydrofuran (THF), Diethylether und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon, Pentan über Natrium/Benzophenon/Triglyme und Dichlormethan über Calciumhydrid durch mehrstündiges Refluxieren getrocknet, anschließend abdestilliert und über 4A Molsieb aufbewahrt.

10

Wasserfreies Aluminiumtrichlorid, Indan (95%ig) und 2-Bromisobuttersäurebromid (98%ig) wurden von Aldrich Chemical Company bezogen.

15

Massenspektren wurden mit einem Gerät der Firma Hewlett Packard der Serie 6890 gemessen, das mit einem Massenanalysator der Serie 5973 (EI, 70 eV) ausgerüstet war.

NMR Spekten organischer und metallorganischer Verbindungen wurden mit einem Varian Unity-300 NMR Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden relativ zu SiMe_4 angegeben.

20 Bestimmung der Schmelztemperatur:

Die Schmelztemperatur T_m wurde durch DSC-Messung nach ISO-Norm 3146 in einer ersten Aufheizphase mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute bis 200°C , einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 20°C pro Minute bis 25°C und einer zweiten Aufheizphase mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute wiederum bis 200°C ermittelt. Die Schmelztemperatur war dann die Temperatur, bei der die in der zweiten Aufheizphase gemessene Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufwies.

30 Gelpermeationschromatographie:

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, wobei eine GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters zum Einsatz kam. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10^7 g/mol. Es wurden Massenmittel (M_w) und Zahlenmittel (M_n) der Molmassen der Polymerisate bestimmt. Der Q-Wert ist das Verhältnis von Massenmittel (M_w) zu Zahlenmittel (M_n).

Bestimmung der Viskositätszahl (I.V.):

Die Viskositätszahl wurde in einem Ubbelohde-Viskosimeter PVS 1 mit einem Messkopf S 5 (beides Fa. Lauda) in Decalin bei 135°C bestimmt. Zur Probenvorbereitung wurden 20 mg Polymer über 2 h bei 135°C in 20 ml Decalin gelöst. 15 ml der Lösung wurden in das Viskosimeter gegeben, das Gerät führte min. drei Laufzeitmessungen durch, bis ein konsistentes Ergebnis erreicht

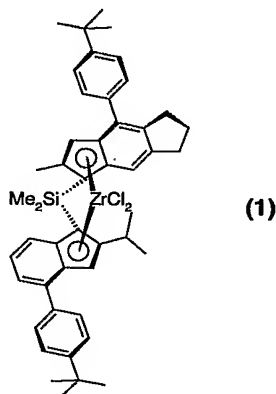
wurde. Aus den Laufzeiten errechnete sich die I.V. über $I.V. = (t/t_0 - 1) \cdot 1/c$ mit t : Mittelwert der Laufzeit der Lösung, t_0 : Mittelwert der Laufzeit des Lösungsmittels, c : Konzentration der Lösung in g/ml.

5 Beispiele

1. Dimethylsilandiyl-(6-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl)(2-isopropyl-4-(4'-tert-butylphenyl)-1-indenyl)-zirkoniumdichlorid (1)

10

15



- 20 1a Darstellung von 2-Methyl-3,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1(2H)-on (1a)
50,71 g (377 mmol) wasserfreies Aluminiumtrichlorid wurden bei 0°C langsam innerhalb von 30 Minuten zu einem Gemisch von 19,3 g (163 mmol) Indan und 38,3 g 2-Bromisobuttersäurebromid in 500 ml Methylenchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dunkelrot. Die Suspension wurde 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 200 g Eis gegossen. Die
- 25 Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde einmal mit 200 ml 1 normaler Salzsäure, zweimal mit jeweils 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit jeweils 200 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum unter vermindertem Druck wurden 30 g (99% Ausbeute) der Verbindung (1a) als rotbraunes Öl erhalten. Laut GC-MS betrug
- 30 der Gehalt an (1a) in dem Öl 99%.

- 1b Darstellung von 4-Brom-2-methyl-3,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1(2H)-on (1b)
Zu einer Suspension von 50 g (0,37mol) wasserfreiem Aluminiumtrichlorid in 200 ml Chloroform
- 35 wurden unter kräftigem Rühren bei 0°C 31 g (162 mmol) 2-Methyl-3,5,6,7-tetrahydro-s-indacen-1(2H)-on (1a) gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde das Gemisch bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 8 ml (160 mmol) Brom in 20 ml Chloroform versetzt und anschließend über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 500 g Eis-Wasser Gemisch gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des
- 40 Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 51 g eines roten Öls erhalten. Die GC-MS

Analyse ergab, dass das Öl 84% der gewünschten Verbindung (1b) und 14 % eines Dibromid-Nebenproduktes enthielt. Das Gemisch wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid als Laufmittel aufgetrennt. Es wurden 18,7 g (44% Ausbeute) der Verbindung (1b) erhalten.

5 ^1H NMR (Chloroform- d_1): 7,48 (s, 1H), 3,28 (dd, 1H), 2,98 (m, 4H), 2,74(m, 1H), 2,59(dd, 1H), 2,15(t, 2H), 1,32(d, 3H).

^{13}C NMR (Chloroform- d_1): 208,19, 152,44, 151,81, 145,78, 137,09, 118,72, 117,84, 42,34, 35,48, 34,34, 33,19, 25,64, 16,24.

10

1c Darstellung von 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-3,5,6,7-tetrahydro-*s*-indacen-1(2*H*)-on (1c)

0,3 g Palladiumacetat (3 mol%) und 0,7 g Triphenylphosphin (6 mol%) wurde zu einem gut gerührten Gemisch von 12 g (0,045 mol) 4-Brom-2-methyl-3,5,6,7-tetrahydro-*s*-indacen-1(2*H*)-on

15 (1b), 11,2g (0,063 mol) *tert*-Buthylphenylboronsäure und 13,4g (0,126mol) Natriumcarbonat in 170 ml Dimethoxyethan (DME) / 56 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden am Rückfluß erhitzt, auf Wasser gegeben und mit Methylenchlorid (5 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an

20 Kieselgel chromatographiert (Hexan/Chloroform von 4/1 nach 1/1). Es wurden 10 g (70% Ausbeute) der Verbindung (1c) als viskoses Öl erhalten.

^1H NMR (Chloroform- d_1): 7,59 (s, 1H), 7,46 (d, 8,3Hz, 2H), 7,40 (d, 8,2Hz, 2H), 3,21 (m, 1H), 2,99 (dd, 2H), 2,84 (dd, 2H), 2,69 (m, 1H), 2,56 (m, 1H), 2,07 (m, 2H), 1,38 (s, 9H), 1,26 (d, 7.2Hz, 3H).

25

1d Darstellung von 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-6-methyl-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen (1d)

Bei 0°C wurde eine Lösung von 0,6g (0,016mol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Diethylether tropfenweise mit 10 g (0,031mol) 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-3,5,6,7-tetrahydro-*s*-indacen-

30 1(2*H*)-on (1c) versetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Es wurden 50 ml 5%ige Salzsäure zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde in 200 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 0,5 g *p*-Toluolsulfonsäure für 15 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde mit einer

35 5%igen Lösung von Natriumhydrogencarbonat gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde reines 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-6-methyl-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacene in quantitativer Ausbeute erhalten.

^1H NMR (Chloroform- d_1): 7,41 (d, 8,2Hz, 2H), 7,30 (d, 8,2Hz, 2H), 7,10 (s, 1H), 6,45-6,43 (m, 1H), 3,29, 3,17 (s, 2H), 2,95 (dd, 2H), 2,78, 2,84 (dd, 2H), 2,06 (s, 3H), 2,02 (m, 2H), 1,36 (s, 9H).

40

- 1e Darstellung von Dimethylsilandiyl-(4-(4'-*tert*-butylphenyl)-6-methyl-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-inden) (1e)
- 6,5 g (21,5 mmol) of 4-(4'-*tert*-Butylphenyl)-6-methyl-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen (1d) wurden zusammen mit 60 mg Kupfer(I)cyanid in 200 ml Diethylether vorgelegt und bei -70°C mit 10 ml (25 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (2,5 molar) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde wieder auf -70°C abgekühlt. Dazu wurde innerhalb einer Stunde eine Lösung von 8,5 g (22 mmol) 2-Isopropyl-7-(4'-*tert*-butyl-phenyl)-1-indenyldimethylchlorsilan, das nach der Methode wie in WO 01/48034, Beispiel 5, Seite 58 beschrieben hergestellt worden war, in 200 ml Diethylether zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 60 ml Wasser zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit 100 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden zweimal mit insgesamt 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und 14 g eines viskosen Öls wurden isoliert. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Chloroform 5/1) gereinigt. Es wurden 9 g (64% Ausbeute) des Ligandsystems (1e) als Gemisch von Doppelbindungsisomeren in Form eines viskosen Öls erhalten.
- ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,51–7,15 (m, 12H), 6,85, 6,83 (s, 1H), 6,59, 6,57 (s, 1H), 4,01, 3,89, 3,68 (s, 2H), 2,95–2,85 (m, 4H), 2,75–2,63 (m, 1H), 2,22, 2,11 (s, 3H), 2,06–2,00 (m, 2H), 1,38, 1,39, 1,40 (s, 18 H), 1,28–1,26 (d, 3H), 1,12–1,09 (d, 3H), -0,23, -0,22, -0,16 (s, 6H).
- MS (direkt): M⁺ = 648 (C₄₇H₅₆Si)

- 1 Darstellung von Dimethylsilandiyl-(6-methyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-indenyl)-zirkoniumdichlorid (1)
- Eine Lösung von 3,1 g (4,8 mmol) Dimethylsilandiyl-(4-(4'-*tert*-butylphenyl)-6-methyl-1,2,3,5-tetrahydro-*s*-indacen-7-yl)(2-isopropyl-4-(4'-*tert*-butylphenyl)-1-inden) (1e) in 100 ml Diethylether wurde bei -70°C mit 3,8 ml (9,6 mmol) einer Lösung von *n*-Butyllithium in Toluol (2,5 molar) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf -70°C abgekühlt. Eine Suspension von 1,1 g (4,8 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 50 ml *n*-Pentan wurde zugegeben und die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Der orange Niederschlag wurde durch Filtration über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt und mit 10 ml Diethylether gewaschen. Der orange Rückstand in der Umkehrfritte wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und es wurden 3,2 g des Komplexes (1) in Form eines pseudo-*rac*/pseudo-*meso* Gemisches erhalten. Umkristallisation aus Toluol ergaben 540 mg (14% Ausbeute) der pseudo-*rac* Verbindung (1).
- ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): 6,67 (d, 1H), 6,62–7,60 (m, 2H), 7,49–7,47 (m, 6H), 7,41 (s, 1H), 7,33 (d, 1H), 6,07 (dd, 1H), 6,98 (s, 1H), 6,65 (s, 1H), 3,36 (septet, 1H), 3,00–2,95 (m, 3H), 2,86–2,80 (m, 1H), 2,91 (s, 3H), 2,00 (m, 2H), 1,354, 1,347 (s, 18H), 1,34 (s, 6H), 1,11 (d, 3H), 1,05 (d, 3H).

Folgende Metallocene wurden in den Polymerisationsexperimenten eingesetzt:

Metalocene (MC) Nr.	Structure
1	$\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(}p\text{-}^t\text{Bu-Ph)-1,2,3,5-tetrahydro-s-indacen-7-yl})(2\text{-}^i\text{Pr-4-(}p\text{-}^t\text{Bu-Ph)-1-Ind})\text{ZrCl}_2$ (aus Beispiel 1)
C1	$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(}p\text{-}^t\text{Bu-Ph)-1-Ind})(2\text{-}^i\text{Pr-4-(}p\text{-}^t\text{Bu-Ph)-1-Ind})\text{ZrCl}_2$
C2	$\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-(}p\text{-}^t\text{Bu-Ph)-1-Ind})(2\text{-}^i\text{Pr-4-(}p\text{-}^t\text{Bu-Ph)-1-Ind})\text{ZrCl}_2$
C3	$\text{Me}_2\text{Si}(2,7\text{-Me}_2\text{-4-(}p\text{-}^t\text{Bu-Ph)-1-Ind})(2\text{-}^i\text{Pr-4-(}p\text{-}^t\text{Bu-Ph)-1-Ind})\text{ZrCl}_2$

10 Homopolymerisationen und Polymeranalytik

Beispiel	MC Nr.	Menge	Propylen	H ₂	Aktivität	T _m	I.V.	M _w	Q
P 1	1	603 mg	3,5 kg	no	1,0	159,0	3,72	548	2,7
P 2	1	405 mg	3,5 kg	yes	3,9	157,6	1,86	251	2,7
cP 1	C1	570 mg	3,5 kg	no	0,6	152,5	2,53	356	2,3
cP 2	C1	650 mg	3,5 kg	yes	2,7	154,3	1,94	240	2,2
cP 3	C2	730 mg	3,5 kg	no	1,2	155,4	3,00	458	2,4
cP 4	C2	650 mg	3,5 kg	yes	2,9	153,3	1,87	235	2,5
cP 5	C3	590 mg	3,5 kg	no	1,4	155,7	2,67	401	2,5
cP 6	C3	286 mg	3,5 kg	yes	7,1	158,2	1,80	214	2,1

Einheiten und Abkürzungen: Aktivität: kg/(g*h); Schmelztemperatur (T_m): °C; Viskositätszahl (I.V.): dl/g; Gewichtsgemittelt Molmassenmittel (M_w): 10³ g/mol; Polydispersität: Q=M_w/M_n

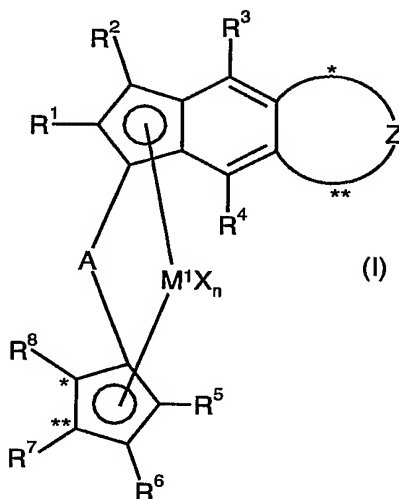
25 Copolymerisationen und Polymeranalytik

Beispiel	MC Nr.	Menge	Aktivität	I.V.	M _w	Q	T _m	C2-Gehalt
P3	1	199 mg	7,4	4,80	909	3,1	123,3	3,8
cP 7	C1	209 mg	3,4	2,86	433	2,3	125,8	3,2
cP 8	C2	207 mg	5,4	3,71	608	2,7	122,8	3,4
cP 9	C3	196 mg	7,0	3,25	452	2,5	118,3	4,6

Einheiten und Abkürzungen: Aktivität: kg/(g*h); Schmelztemperatur (T_m): °C; Viskositätszahl (I.V.): dl/g; Gewichtsgemittelt Molmassenmittel (M_w): 10³ g/mol; Polydispersität: Q=M_w/M_n, C2-Gehalt: Gew.%;

Patentansprüche

1. Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I)



worin

M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können,

n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist,

Z eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, die zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Indenylsystems ein gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 4 bis 12 Atomen aufweist, wobei Z innerhalb des mit dem Indenylsystem anellierten Ringsystems auch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te,

R^1 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^2 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

- 5 R^3 Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,
- R^4 Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,
- R^5 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,
- 10 R^6 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,
- 15 R^7, R^8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten oder R^7 und R^8 zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te enthalten kann,
- 20 A eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist,
- und
- 25 falls R^3 gleich Wasserstoff ist, dann ist R^5 ein in α -Position verzweigter organischer Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und R^6 ist gleich Wasserstoff.
- 30 2. Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1,
- worin
- R^2, R^6 gleich Wasserstoff sind,
- 35 R^3 ein substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{40} Arylrest oder C_2 - C_{40} heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S und P ist,
- 40 R^4 Wasserstoff, Fluor, C_1 - C_{10} -Alkyl, ein substituiertes oder unsubstituiertes C_6 - C_{40} Arylrest oder C_2 - C_{40} heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, N, S und P ist,

R^5 ein organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist,

R^7, R^8 zusammen für eine zweibindige organische Gruppe T mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen stehen, wobei T zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylringes ein gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 7 Atomen aufweist, wobei T innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anelierten Ringsystems auch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te,

und

M^1 , X, n, R^1 , Z und A die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

3. Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 2,

worin

M^1 Ti, Zr oder Hf ist,

n 2 ist,

R^1 Wasserstoff oder ein in α -Position unverzweigter organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

R^3 ein substituierter oder unsubstituierter C_6 - C_{40} Arylrest ist,

R^5 ein in α -Position verzweigter organischer Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

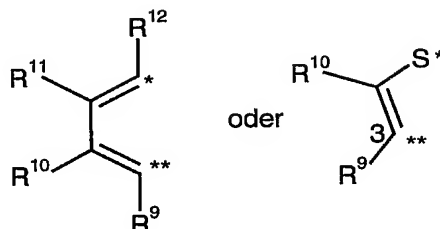
und die anderen Variablen und Indices die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

4. Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,

worin

5 R^7, R^8 zusammen für

10



stehen,

15

worin

20

R^9, R^{10}, R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten oder jeweils zwei benachbarte Reste R^9, R^{10} und R^{11} zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te enthalten kann,

25

A eine substituierte Silylengruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Ethylengruppe bedeutet,

und

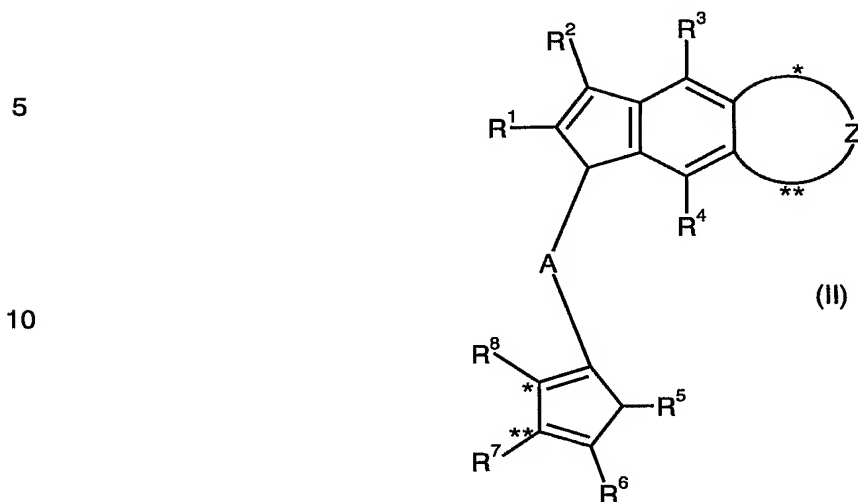
30

die anderen Variablen und Indices die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

35

40

5. Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II)

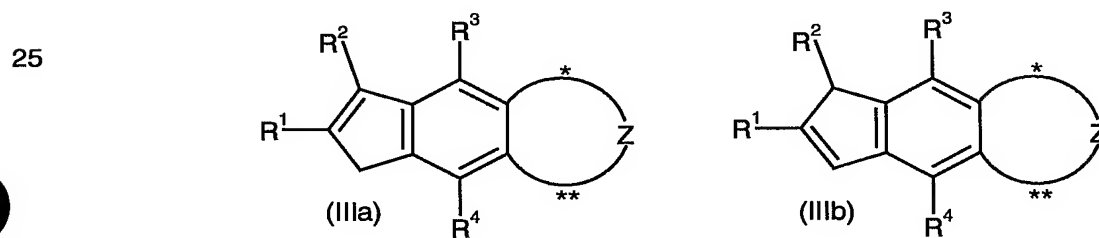


oder seiner Doppelbindungsisomere,

worin die Variablen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , Z und A wie in Formel (I) definiert sind.

20

6. Inden der Formel (IIIa) oder seines Doppelbindungsisomers der Formel (IIIb)



worin

R^3 Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

35

und die Variablen R^1 , R^2 , R^4 und Z wie in Formel (I) definiert sind.

40 7. Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen enthaltend mindestens eine Organo-
übergangsmetallverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und mindestens einen

Cokatalysator, der in der Lage ist, die Organoübergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen.

- 5
8. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 7, welches zusätzlich einen Träger enthält.
9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 7 oder 8.
- 10 10. Verwendung eines Biscyclopentadienylligandsystems gemäß Anspruch 5 oder eines Indens gemäß Anspruch 6 zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung enthaltend die Umsetzung eines Biscyclopentadienylligandsystems gemäß Anspruch 5 oder eines daraus hergestellten Bisanions mit einer Übergangsmetallverbindung.

20

25

30

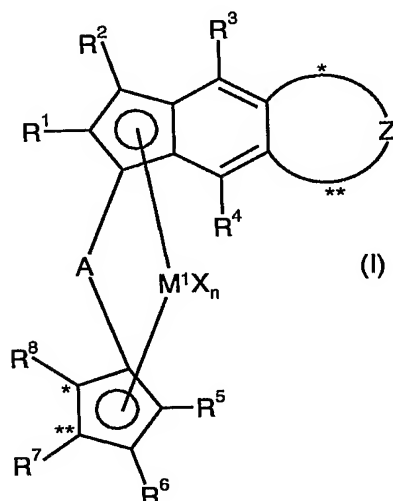
35

40

LU6145/CB

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I)



worin

M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können,

n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist,

Z eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, die zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Indenylsystems ein gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 4 bis 12 Atomen aufweist, wobei Z innerhalb des mit dem Indenylsystem anellierten Ringsystems auch ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten kann, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te,

R^1 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^2 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^3 Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

LU6145/CB

R^4 Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^5 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

5

R^6 Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^7, R^8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten oder R^7 und R^8 zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te enthalten kann,

10

15 A

eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist,

und

20 falls R^3 gleich Wasserstoff ist, dann ist R^5 ein in α -Position verzweigter organischer Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und R^6 ist gleich Wasserstoff,

25 Biscyclopentadienylligandsysteme mit einem solchen Substitutionsmuster, Indene mit einem speziellen Substitutionsmuster, Katalysatorsysteme enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme, die Verwendung der erfindungsgemäßen Biscyclopentadienylligandsysteme zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen und ein Verfahren zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen unter Verwendung der Biscyclopentadienylligandsysteme.

30

35

40